


TRANSLATOR'S CERTIFICATE

I, Ursula Kertsch, of Vienna, Austria, hereby certify that I am familiar with the German and English languages, that I am the translator of the attached document, and that it is a true translation to the best of my knowledge and belief of the original authentic text of the specification which was filed in connection with Austrian Patent Application No. A 1533/2001, and of the accompanying Certificate issued by the Austrian Patent Office.

Signed this 9th day of November 2006


(Ursula Kertsch)

AUSTRIAN PATENT OFFICE
A-1200 Vienna, Dresdner Straße 87

Office fees € 25.00

Script fees € 91.00

Filing number **A 1533/2001**

It is herewith certified by the Austrian Patent Office that

Voest-Alpine Industrieanlagenbau Gmbh & Co
in A-4020 Linz, Turmstraße 44
(Upper Austria),

on **September 27, 2001**, filed a patent application relating to

**" Process for reducing metal-containing, in particular iron-ore-containing,
particulate material "**

and that the specification and drawings herewith annexed are perfectly identical with the
specification and drawings as originally filed together with this patent application.

Austrian Patent Office
Vienna, March 30, 2004

Signed on behalf of
the president:

(Seal: Austrian Patent Office)

HRNCIR
Senior Technical Inspector

A 1533/2001

(51) Int. Cl.:

VA 4931

AUSTRIAN PATENT SPECIFICATION

ORIGINAL TEXT
(11) No.

-
- (73) Proprietor(s) of Patent: Voest-Alpine Industrieanlagenbau GmbH & Co
A-4020 Linz (AT)
- (54) Subject: Process for reducing metal-containing, in particular
iron-ore-containing, particulate material
- (61) Addition to Patent No.
- (66) Conversion from utility model
- (62) Division from:
- (22) (21) Filed on: September 27, 2001
- (30) Priority:
- (42) Beginning of Patent Duration:
Longest possible Duration:
- (45) Issued on:
- (72) Inventor(s):
- (60) Dependency:
-
- (56) Cited references considered in assessing the patentability

Process for reducing metal-containing, in particular iron-ore-containing, particulate material

The invention relates to a process for reducing iron-ore-containing particulate, in particular fine-particulate, material in at least a two-stage process, wherein reducing gas is conducted through at least two reaction zones consecutively arranged in series and formed by a moving particulate material and the particulate material passes through the reaction zones in reverse order to the reducing gas, with the particulate material being heated in the reaction zone arranged first for the particulate material and being reduced in the further reaction zone or in the further reduction zones, respectively.

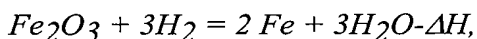
A process of that kind is known from US-A - 5,082,251, WO-A - 92/02458 and EP-A - 0 571 358. According to US-A - 5,082,251, iron-rich fine ore is reduced in a system of fluidized-bed reactors arranged in series by aid of a reducing gas under elevated pressure. The thus produced iron powder is then subjected to hot or cold briquetting.

The reducing gas is produced by catalytic reformation of desulfurized and preheated natural gas with superheated water vapour in a conventional reformer furnace. After this, the reformed gas is cooled in a heat exchanger and, subsequently, the H₂ portion in the reducing gas is increased by CO conversion with the aid of an iron oxide catalyst. Subsequently, the CO₂ forming as well as the CO₂ coming from the reformer are eliminated in a CO₂ scrubber.

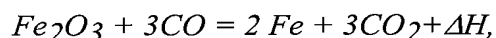
This gas is mixed with the reducing gas (top gas) consumed only partially, is heated, and the fine ore is reduced in three steps (three fluidized-bed reactors) in counterflow.

The ore flow starts with drying and subsequent screening. Then, the ore gets into a preheating reactor in which natural gas is burnt. In three consecutive reactors, the fine ore is reduced under elevated pressure.

From EP-A - 0 571 358 it is known to carry out the reduction of fine ore not exclusively via the strongly endothermic reaction with H₂ according to



but additionally via the reaction with CO according to



which is an exothermic reaction. Thereby, it is feasible to considerably lower the operational costs, in particular the energy costs, involved.

According to the prior art, direct reduction, because of the kinetics of the known processes, involves magnetite formation during direct reduction in a layer constantly growing from outside towards inside and forming on each particle or grain of the iron-oxide-containing material. It has been shown in practice that the formation of magnetite has an inhibiting effect on direct reduction with a reducing gas. Thus, it is feasible only at elevated expenditures to obtain a more or less complete reduction of the iron-oxide-containing material charged.

The reaction kinetics of magnetite formation is influenced by the composition of the gas and of the solid. The molecules of the reducing gas must get from the outer gas flow through the adhering gas border layer and through the macropores and micropores to the site of reaction. There, the dissociation of oxygen takes place. The oxidized gas gets back on the same way. The ore grain is, thus, reduced from outside towards inside. Thereby, its porosity increases, since the dissociated oxygen leaves hollow spaces and the original volume of the ore grain hardly shrinks. The reaction front migrates from outside towards inside into the ore grain. With dense layers, the concentration of the reducing gas decreases from outside towards inside. The gas at first diffuses from outside through the already reduced shell as far as to the reaction front, where it is reacted and then diffuses back as a reaction product. With porous surfaces, the phase border reaction occurs on the walls of the pores within the reaction front, while the gas at the same time also may diffuse inside. With dense magnetite layers on the surface of the ore grain, the reaction kinetics is inhibited because the reducing gas is impeded from diffusing by exactly that layer and the mass transfer of the reducing gas thus cannot occur in the same manner as with porous ore grains.

The formation of a magnetite layer occurs very rapidly, i.e., the more rapidly the closer the temperature of the iron-oxide-containing material is to the limit temperature of about 580°C. According to the Baur-Glaessner diagram, such a formation of a dense magnetite layer on the surface of an iron ore grain primarily occurs up to a temperature of the iron ore of 580°C upon contact with the reducing gas. At a temperature of the iron ore of below 400°C, the formation of magnetite is slowed down despite the contact with the reducing gas, and, as a result, dense magnetite layers are formed less rapidly.

In order to convert the previously mentioned magnetite formation or mixtures of magnetite and metallic iron, respectively, in further reduction steps to a largely metallic condition, longer retention times in the subsequent stage(s) of treatment or higher solid and/or gas temperatures are necessary.

Those phenomena lead to a number of disadvantages:

- the formation of more abrasion from the solid due to longer retention times in the subsequent reduction stages,
- an intensified metallization of this abrasion and hence increased tendency toward agglomeration of that material,
- a substantial deterioration of the fluidization properties of the fluidized beds formed from that material,
- the formation of adhesions in cyclones, downpipes (diplegs) and transport ducts (standpipes),
- hence problems with the transfer of products
- a low metallization of the final product.

Furthermore, those occurrences involve an increased need for reduction, a higher dust discharge (and hence an increased oxide consumption) and a larger amount of waste. It is particularly necessary to provide a reducing gas having a high reduction potential also in the fluidized-bed zones arranged to be first.

From WO-A-99/09220, it is known to adjust the temperature of the iron-oxide-containing material in the first fluidized-bed zone to either below 400°C or to above 580°C or to adjust the temperature to a range of from 400 to 580°C in order to utilize the reducing gas both in regard of its reduction potential and in regard of its sensible heat, wherein, at a temperature adjustment to below 400°C, the temperature range of between 400°C and 580°C in the fluidized-bed zone arranged to follow the first fluidized-bed zone in the flow direction of the iron-oxide-containing material is passed through within a period of 10 minutes, preferably within 5 minutes, and wherein, at a temperature adjustment to above 580°C, the temperature range of between 400°C and 580°C is passed through within a period of maximally 10 minutes, preferably 5 minutes, and wherein, furthermore, at a temperature adjustment in the range of from 400°C to 580°C, the iron-oxide-containing material remains within that temperature range for a maximum of 10 minutes, preferably 5 minutes, and is passed on into the fluidized-bed zone following next immediately after having reached the desired temperature.

By those measures, it is feasible to reduce the formation of magnetite layers down to a tolerable degree.

According to the process described in WO-A-99/09220, the transition of the temperature of the iron-oxide-containing material during heating from 400 to 580°C is accomplished within as short a period of time as possible and maintenance within that critical temperature range is

avoided. When rapidly passing that temperature range, the formation of a magnetite layer is extremely modest despite a reducing gas exhibiting a high or optimum reduction potential, respectively.

The invention aims at advancing the invention known from WO-A-99/09220 in accordance with the process in such a manner that the particulate material intended for reduction may be heated to a preheating temperature as high as possible already in the first reaction zone, whereby, however, the formation of phases that are difficult to reduce, such as magnetite in iron ore, may be avoided to a large extent, or even completely, and the above-described disadvantages of such phases will not occur. In particular, a time limit for preheating is to be avoided so that the material turnover per time unit is determined solely by reducing and not by preheating.

For iron ore, that object is achieved according to the invention in that, in order to achieve a maximum preheating temperature, the reducing gas added to the first reaction zone is conditioned such that no or hardly any reduction takes place, although for the particulate material a preheating temperature within the fringe range of starting a reduction is achieved, whereby either the degree of oxidation of the reducing gas is increased or the temperature of the reducing gas is decreased or both measures are carried out jointly and whereby, in the reactor zone arranged second for the iron ore, a temperature level of at least about 600°C, preferably in the range of between 600 and 700°C, in particular of between 620 and 660°C, is adjusted and the iron-oxide-containing material is reduced to wuestite.

In order to achieve a maximum preheating temperature for particulate material to be reduced, according to a preferred variant of the invention, the reducing gas added to the first reaction zone is conditioned such that no or hardly any reduction takes place, although for the particulate material a preheating temperature within the fringe range of starting a reduction is achieved, whereby either the degree of oxidation of the reducing gas is increased or the temperature of the reducing gas is decreased or both measures are carried out jointly and whereby, in the reaction zone arranged first for the particulate material, a maximum reduction speed of 0.2% oxygen removal per minute, preferably of 0.05% oxygen removal per minute, is maintained. That method is particularly suitable for the use of iron ore.

From "Steel Times International", March 2001, pages 20 and 22, it is known to suppress the formation of magnetite by lowering the reactor temperature of the preheating reactor to about 400°C by means of injecting water. In doing so, magnetite formation is efficiently avoided, however, at the expense of the preheating temperature, thereby rendering necessary

an increased supply of energy for heating up the material to be reduced in the reaction zones following the reduction zone arranged first for the particulate material.

According to the invention, it is feasible to achieve a higher preheating temperature than according to the prior art, which may even be that high that reduction would take place by means of the reducing gas - provided that it is untreated - effecting the preheating, which reduction, however, is prevented by increasing the degree of oxidation of the reducing gas. According to the invention, it is essential that the particulate material is heated up to a preheating temperature within the fringe range of starting a reduction caused by the preheating gas.

In doing so, a longer retention time in the reactor arranged first for the particulate material is rendered possible, whereby it becomes feasible to adapt the flow of material, i.e. the rate of charging through this reactor, to the subsequent reduction process. For the reduction process, preheating does not have to be taken into account.

Preferably, the adjustment of the temperature level and the degree of oxidation takes place independently of any fresh reducing gas used for reducing the particulate material, i.e. while avoiding the exertion of any influence on the chemical composition and the temperature of the reducing gas freshly supplied to the particulate material for final reduction.

The process according to the invention is particularly suitable for a fine-particulate material, i.e. a material having a particle size of up to 12 mm, preferably up to 10 mm, either in the form of monograins or in the form of a grain strip.

The process according to the invention allows that, in the first reaction zone, a temperature level of between 350° and 550°C, preferably of between 400 and 470°C, is adjusted.

By means of the high preheating temperature achieved in accordance with the invention, it is feasible that, in the reaction zone arranged second for the particulate material and in optionally existing further reaction zones, respectively, a temperature level that has been lowered as compared with the unaffected heat exchange is adjusted.

Advantageously, the adjustment of the temperature level in the reaction zone arranged first for the particulate material is effected by injecting H₂O in liquid and/or vaporous form into that reaction zone and/or into the reducing gas supplied to this reaction zone.

According to a further preferred embodiment, the adjustment of the temperature level in the reaction zone arranged first for the particulate material is effected by admixing a cold gas to that reaction zone and/or to the reducing gas supplied to this reaction zone, such as by admixing cold CO₂ and/or a cold reducing gas.

A further suitable embodiment is characterized in that the adjustment of the degree of oxidation of the reducing gas in the reaction zone arranged first for the particulate material is effected by supplying vaporous and/or liquid H₂O into this reaction zone and/or into the reducing gas supplied to this reaction zone.

However, the adjustment of the degree of oxidation of the reducing gas in the reduction zone arranged first for the particulate material may also be effected by injecting CO₂ and/or CO₂/H₂O-mixtures into this reaction zone and/or into the reducing gas supplied to this reaction zone.

By means of the invention, an average retention time for the particulate material of up to 40 minutes, preferably up to 30 minutes, may be maintained in the reaction zone arranged first for the particulate material, and a temperature level of between 760 and 850°C, preferably in the range of from 770 to 800°C, may be adjusted in the reaction zone arranged last for the iron ore. By the latter measure, "sticking" - an agglomeration of the particles remaining in the fluidized bed during iron-ore reduction of sponge iron - may be avoided.

Suitably, the invention is realized by one or several of the following measures:

- by varying the degree of oxidation of the fresh reducing gas,
- by adjusting the temperature of the reducing gas,
- by adjusting the retention time in the reaction zones following for the iron ore of the second reaction zone,
- by adjusting the specific amount of reducing gas,
- by adjusting the composition of the reducing gas, in particular by varying the content of methane and/or the content of inert gas in the reducing gas.

Preferably, the reducing gas emerging from the reaction zone arranged to follow the reaction zone arranged first for the particulate material in the flow direction of the material is introduced only partially into the first reaction zone, after cooling and scrubbing, and, suitably, the reducing gas emerging from the reaction zone arranged first for the particulate material is recirculated at least partially into the first reaction zone.

According to the invention, it is endeavoured that the CO content of the reducing gas amounts to less than 20% and preferably is within a range of between 4 and 10%, as well as that, in the reaction zone arranged first for the particulate iron ore, a vapour/carbon-ratio ranging from 2.5 to 5, preferably ranging from 2.5 to 4, is adjusted for the reducing gas.

In order to avoid an interruption of the reduction process when the supply of metal-containing particulate material is interrupted, the temperature in the reaction zones, advantageously, is cooled down, preferably by regulating the temperature of the reducing gas and/or by injecting H₂O or CO₂, respectively.

In the following, the invention is described in more detail by way of the drawing, wherein Fig. 1 illustrates a process scheme according to a preferred embodiment. Fig. 2 shows the Baur-Glaessner diagram, wherein the course of reduction is plotted without measures according to the invention and with measures according to the invention. Fig. 3a and 3b illustrate reduction processes by way of a haematite grain.

The plant according to Fig. 1 has four fluidized-bed reactors, 1 to 4, subsequently connected in series, wherein iron-oxide-containing material, such as fine ore, via an ore feed duct 5 is fed to the first fluidized-bed reactor 1, in which heating up to a predetermined temperature takes place, as will be explained in more detail in the following. Subsequently, the fine ore, f.i. having a chemical composition according to the following table, is conducted from fluidized-bed reactor to fluidized-bed reactor via the feed ducts 6, with fluidized-bed zones forming within each fluidized-bed reactor 1 to 4. The completely reduced material (sponge iron) is hot-briquetted in a briquetting means 7. If necessary, the reduced iron is protected from reoxidation during briquetting by an inert-gas system that is not represented.

| Chemical analysis of the fine ore (percent by weight) | | | | | | | | | |
|---|--------------------------------|------|------|------------------|--------------------------------|------|------------------|------|------|
| Fetot | Fe ₂ O ₃ | FeO | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | MgO | TiO ₂ | C | LOI |
| 67.8 | 96.9 | 0.06 | 0.06 | 1.38 | 0.6 | 0.04 | 0.04 | 0.01 | 0.95 |

Before the fine ore is introduced into the first fluidized-bed reactor 1, it is subjected to ore preparation, such as drying and screening, which is not represented in detail.

In counterflow to the ore flow, reducing gas is conducted from fluidized-bed reactor 4 to fluidized-bed reactors 3 to 1 and, via a top-gas discharge duct 8, is discharged as a top gas from the fluidized-bed reactor 1, arranged last in the direction of the gas flow, and is cooled and washed in a wet scrubber 9.

Production of the reducing gas is done by reforming natural gas supplied via duct 11 and desulfurized in a desulfurization plant 12 in a reformer 10. The gas formed from natural gas and vapour and leaving the reformer 10 substantially consists of H_2 , CO, CH_4 , H_2O and CO_2 . Via the reformed gas duct 13, this reformed natural gas is fed to one or several heat exchangers 14, in which it is cooled down to 80 to 150°C, whereby water is condensed out of the gas.

After compressing the top gas by means of a compressor 15, the reformed gas duct 13 runs into the top-gas discharge duct 8. The mixed gas thus forming is passed through a CO_2 -scrubber 16 and is freed from CO_2 as well as from H_2S . It now is provided as a reducing gas. Via a reducing gas feed duct 17, that reducing gas is heated up to a reducing gas temperature of about 840°C in a gas heater 18 arranged to follow the CO_2 -scrubber 16 and is supplied to the fluidized-bed reactor 4 arranged first in the direction of the gas flow, where it reacts with the fine ores in order to generate directly reduced iron. The fluidized-bed reactors 4 to 1 are connected in series; the reducing gas gets from fluidized-bed reactor to fluidized-bed reactor via the connecting ducts 19. The number of fluidized-bed reactors conforms to the conditions such as the properties of the reducing gas, the desired reduction gradient etc.. For example, the fluidized-bed reactor 3, illustrated as dashed, could be omitted so that the process would be operated in three stages.

A portion of the top gas is sluiced out of the gas circuit 8, 17, 19 in order to avoid the enrichment of inert gases such as N_2 . The sluiced out top gas is supplied to the gas heater 18 through a branch duct 20 for heating the reducing gas and is burnt there. Possibly lacking energy is supplemented with natural gas, which is fed via feed duct 21.

The sensible heat of the reformed natural gas emerging from the reformer 10 and of the reformer smoke gases is utilized in a recuperator 22 to preheat the natural gas after passage through the desulfurization plant 12, to produce the vapour required for reformation and to preheat the combustion air fed to the gas heater 18 via duct 23 as well as, if desired, also the reducing gas. The combustion air fed to the reformer 10 through duct 24 is preheated as well.

In order to avoid or minimize the formation of magnetite, the reduction process is carried out as follows according to a first preferred variant:

An amount of 110 t/h of iron ore is charged into the fluidized-bed reactor 1. The iron ore is dried and has a temperature of about 70°C.

The fresh reducing gas supplied to the fluidized-bed reactor 4 via duct 17 has a temperature of 840°C and is supplied in an amount of 2,150 Nm³/t of ore. Its chemical composition is shown in the following table.

| | H ₂ | CO | CH ₄ | CO ₂ | N ₂ | H ₂ O |
|------|----------------|----|-----------------|-----------------|----------------|------------------|
| Vol% | 61 | 6 | 22 | 2.5 | 7 | 1.5 |

Upon entering the second fluidized-bed reactor, the reducing gas has a temperature of 720°C, and upon entering the fluidized-bed reactor 1, it has a temperature of 640°C. Therefrom, it emerges at a temperature of 450°C.

In the fluidized-bed reactor 1, the iron ore is preheated to a temperature of about 450°C, which is rendered feasible by reducing the reduction potential of the reducing gas supplied to the fluidized-bed reactor 1 or by increasing its degree of oxidation, respectively, without or almost without any formation of magnetite. According to the invention, that is effected by injecting water exhibiting a temperature of 40°C. Amounting to 15 Nm³/h, it either is introduced directly into the fluidized-bed reactor 1 via duct 25, or it is supplied to the duct 19 connecting the fluidized-bed reactors 2 and 1 via duct 26. In doing so, the temperature of the reducing gas is reduced by about 100°C, and the reduction potential is decreased and the degree of oxidation is increased, respectively, according to the definition:

$$\text{reduction of oxidation} = \frac{\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}}{\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2}$$

Upon passing the upper fluidized-bed reactor 1, a change in the composition of the reducing gas essentially is caused merely by the addition of water, since no reaction takes place. The degree of oxidation before and after the injection of water, respectively, increases in accordance with the amount of water that is injected.

The iron ore preheated to 450°C is partially reduced in the fluidized-bed reactor 2 and gets into the fluidized-bed reactor 3 at a temperature of 640°C. After complete reduction in the fluidized-bed reactor 4, it exhibits a metallization of 92.5%.

It has been shown that by injecting water into the fluidized-bed reactor 1, it was possible to effectively avoid the formation of magnetite, despite the fact that the iron ore was preheated

to a temperature of 450°C, at which temperature the reducing gas utilized for heating, which, as mentioned above, exhibits a temperature of 640°C upon introduction into the fluidized-bed reactor 1, would cause prereduction.

By the measure according to the invention, it is feasible to reduce the reduction potential of the partially consumed reducing gas, which is utilized for heating up the iron ore, to such an extent that reduction, if any, does not take place at all, with the residence time of the iron ore in the fluidized-bed reactor 1 being almost optional. The trials have shown that a certain very small prereduction may take place, which, however, is innocuous for any reduction in the subsequent fluidized-bed reactors 2 to 4. Such prereaction may take place to a maximum of 0.2% oxygen removal/minute. Most ores turn out to exhibit reduction rates of $< 0.05\%$ O₂ removal per minute.

Thus, according to the invention, preheating is effected in the fringe range of starting a reduction, whereby it is essential that the temperature of the reducing gas utilized for preheating is kept as high as possible, first of all, in order to achieve a high preheating temperature and, secondly, in order to be able to adjust a high temperature level in the fluidized-bed reactor 2, at which temperature level the formation of wuestite results directly, without any inhibition caused by magnetite. During the reduction of iron ore, it is to amount to at least about 600°C, preferably to 620 - 660°C.

In accordance with a variant of the invention, the adjustment of a high preheating temperature may also be achieved by supplying a stream of liquid CO₂ through the ducts 25 and 26, whereby the water added according to the above-indicated exemplary embodiments might be substituted for a stream of 50 Nm³/h CO₂, with the same effect being achieved. It is also feasible to use mixtures of CO₂ and H₂O for conditioning the reducing gas.

For the process according to the invention, a counterflow between the preheating gas and the particulate material to be preheated is not decisive but heat exchange may take place in various ways, f.i. also in the crosscurrent.

From Fig. 2, the Baur-Glaessner diagram, it is apparent that, in a reduction process without measures according to the invention, a formation of magnetite takes place already in the fluidized-bed reactor arranged first for the material to be reduced. That process is illustrated by means of round dots and a dotted line. (The Baur-Glaessner diagram is to be understood as a thermodynamic diagram and therefore is independent of the reaction kinetics and hence also of the previous history of the reduction.)

The curved dotted brackets in the Baur-Glaessner diagram, which are denoted by 1 to 4, characterize the course of the procedure according to the reduction, in accordance with the prior art, in the equally numbered reactors, i.e. without any measures of the invention; the squares as well as the continuous line and the continuous brackets 1 to 4 illustrate the reduction process of the invention, such as it takes place in the equally numbered reactors 1 to 4.

Due to the measures according to the invention, f.i. a temperature reduction in the fluidized-bed reactor 1 to about 450°C, a formation of magnetite in the fluidized-bed reactor 1 is avoided almost entirely.

Fig. 3A schematically shows the magnetite formation during conventional reduction, wherein, by means of low-temperature reduction in the fluidized-bed reactor 1, a dense magnetite forms from a haematite grain at about 550° C, wherefrom a dense metallic iron comprising enclosed wuestite and a rim zone of magnetite covering the grain is formed by the subsequent reduction at high temperatures in the fluidized-bed reactors 2, 3 and 4. In contrast to that, the reduction according to the invention is illustrated in Fig. 3B, wherein no reduction takes place in the fluidized-bed reactor 1 at a temperature of about 450°C so that the haematite used in the fluidized-bed reactor 1 as such gets into the fluidized-bed reactor 2. There as well as in the subsequent fluidized-bed reactors 3 and 4, high-temperature reduction takes place, wherefrom a highly porous sponge iron not liable to "sticking" results.

The process according to the invention provides an essential improvement of the energy balance, since a reduction of the reducing-gas temperature in the reactors consecutively arranged for the particulate material, i.e. in the fluidized-bed reactors 2 to 4, is feasible due to the high preheating in the fluidized-bed reactor 1, which, in contrast to the known preheating process, may reach 50°C or even more, in particular the reducing-gas temperature in the reactor arranged last for the particulate material may be reduced, thereby substantially reducing the danger of "sticking" of the completely reduced material, i.e. the sponge iron, in the fluidized bed. An improvement of the flowability of the fines in the transfer lines results as well, since also in that case the danger of "sticking" is minimized. A further essential advantage consists in the reduction of the danger of high-temperature corrosion (metal dusting) during heating, transport and distribution of the gas.

A further essential advantage of the process according to the invention is to be seen in that, with simple means, it is feasible to adjust a temperature profile in the entire reactor cascade,

since merely the amount of water or optionally the amount of CO_2 , respectively, must be adjusted to that end. In contrast to that, so far it has been necessary to regulate the amount of gas, whereby the empty-tube speed had to be responded to by constantly varying the pressure of the entire cascade.

The process according to the invention is advantageous not only for the reduction of iron ore, but also for other metal oxides such as, f.i., wolfram oxide, vanadium oxide or molybdenum oxide, which metals serve, f.i., as additives in the production of hard metals.

Claims:

1. A process for reducing iron-ore-containing particulate, in particular fine-particulate, material in at least a two-stage process, wherein reducing gas is conducted through at least two reaction zones consecutively arranged in series and formed by a moving particulate material and the particulate material passes through the reaction zones in reverse order to the reducing gas, with the particulate material being heated in the reaction zone arranged first for the particulate material and being reduced in the further reaction zone or in the further reduction zones, respectively, characterized in that, in order to achieve a maximum preheating temperature, the reducing gas added to the first reaction zone is conditioned such that no or hardly any reduction takes place, although for the particulate material a preheating temperature within the fringe range of starting a reduction is achieved, whereby either the degree of oxidation of the reducing gas is increased or the temperature of the reducing gas is decreased or both measures are carried out jointly and whereby, in the reactor zone arranged second for the iron ore, a temperature level of at least about 600°C, preferably in the range of between 600 and 700°C, in particular of between 620 and 660°C, is adjusted and the iron-oxide-containing material is reduced to wuestite.
2. A process for reducing metal-containing particulate, in particular fine-particulate, material in at least a two-stage process, wherein reducing gas is conducted through at least two reaction zones consecutively arranged in series and formed by a moving particulate material and the particulate material passes through the reaction zones in reverse order to the reducing gas, with the particulate material being heated in the reaction zone arranged first for the particulate material and being reduced in the further reaction zone or in the further reduction zones, respectively, characterized in that, in order to achieve a maximum preheating temperature, the reducing gas added to the first reaction zone is conditioned such that no or hardly any reduction takes place, although for the particulate material a preheating temperature within the fringe range of starting a reduction is achieved, whereby either the degree of oxidation of the reducing gas is increased or the temperature of the reducing gas is decreased or both measures are carried out jointly and whereby, in the reaction zone arranged first for the particulate material, a maximum reduction speed of 0.2% oxygen removal per minute, preferably of 0.05% oxygen removal per minute, is maintained.
3. A process according to claim 2, characterized in that iron ore is used as the particulate material.

4. A process according to claim 1, 2 or 3, characterized in that, in the reaction zone arranged first for the particulate material, a temperature level for the particulate material is adjusted by aid of the caloric content of the reducing gas, at which reduction of the particulate material would take place, that, however, in order to avoid reduction at that temperature level, the degree of oxidation of the reducing gas is increased to such an extent in that reaction zone that no or hardly any reduction takes place.
5. A process according to one or several of claims 1 to 4, characterized in that the adjustment of the temperature level and the degree of oxidation takes place independently of any fresh reducing gas used for reducing the particulate material, i.e. while avoiding the exertion of any influence on the chemical composition and the temperature of the reducing gas freshly supplied to the particulate material for final reduction.
6. A process according to one or several of claims 1 to 5, characterized in that a fine-particulate material, in particular a material having a particle size of up to 12 mm, preferably up to 10 mm, is treated either in the form of monograins or in the form of a grain strip.
7. A process according to one or several of claims 1 or 3 to 6, characterized in that, in the first reaction zone, a temperature level of between 350° and 550°C, preferably of between 400 and 470°C, is adjusted.
8. A process according to one or several of claims 1 to 7, characterized in that, in the reaction zone arranged second for the particulate material and in optionally existing further reaction zones, respectively, a temperature level that has been lowered as compared with the unaffected heat exchange is adjusted.
9. A process according to one or several of claims 1 to 8, characterized in that the adjustment of the temperature level in the reaction zone arranged first for the particulate material is effected by injecting H₂O in liquid and/or vaporous form into that reaction zone and/or into the reducing gas supplied to this reaction zone.
10. A process according to one or several of claims 1 to 9, characterized in that the adjustment of the temperature level in the reaction zone arranged first for the particulate material is effected by admixing a cold gas to that reaction zone and/or to the reducing gas supplied to this reaction zone, such as by admixing cold CO₂ and/or a cold reducing gas.

11. A process according to one or several of claims 1 to 10, characterized in that the adjustment of the degree of oxidation of the reducing gas in the reaction zone arranged first for the particulate material is effected by supplying vaporous and/or liquid H₂O into this reaction zone and/or into the reducing gas supplied to this reaction zone.

12. A process according to one or several of claims 1 to 11, characterized in that the adjustment of the degree of oxidation of the reducing gas in the reaction zone arranged first for the particulate material is effected by injecting CO₂ and/or CO₂/H₂O-mixtures into this reaction zone and/or into the reducing gas supplied to this reaction zone.

13. A process according to one or several of claims 1 to 12, characterized in that an average retention time for the particulate material of up to 40 minutes, preferably up to 30 minutes, is maintained in the reaction zone arranged first for the particulate material.

14. A process according to one or several of claims 1 or 3 to 13, characterized in that a temperature level in the range of between 760 and 850°C, preferably in the range of from 770 to 800°C, is adjusted in the reaction zone arranged last for the iron ore.

15. A process according to one or several of claims 1 or 3 to 13, characterized in that, in the reaction zone arranged second for the particulate iron ore, a degree of oxidation for the imminent formation of wuestite is adjusted by one or several of the following measures:

- by varying the degree of oxidation of the fresh reducing gas,
- by adjusting the temperature of the reducing gas,
- by adjusting the retention time in the reaction zones following for the iron ore of the second reaction zone,
- by adjusting the specific amount of reducing gas,
- by adjusting the composition of the reducing gas, in particular by varying the content of methane and/or the content of inert gas in the reducing gas.

16. A process according to one or several of claims 1 to 15, characterized in that the reducing gas emerging from the reaction zone arranged to follow the reaction zone arranged first for the particulate material in the flow direction of the material is introduced only partially into the first reaction zone, after cooling and scrubbing.

17. A process according to one or several of claims 1 to 16, characterized in that the reducing gas emerging from the reaction zone arranged first for the particulate material is recirculated at least partially into the first reaction zone.

18. A process according to one or several of claims 1 or 3 to 17, characterized in that the CO content of the reducing gas amounts to less than 20% and preferably is within a range of between 4 and 10%.

19. A process according to one or several of claims 1 or 3 to 18, characterized in that, in the reaction zone arranged first for the particulate iron ore, a vapour/carbon-ratio ranging from 2.5 to 5, preferably ranging from 2.5 to 4, is adjusted for the reducing gas.

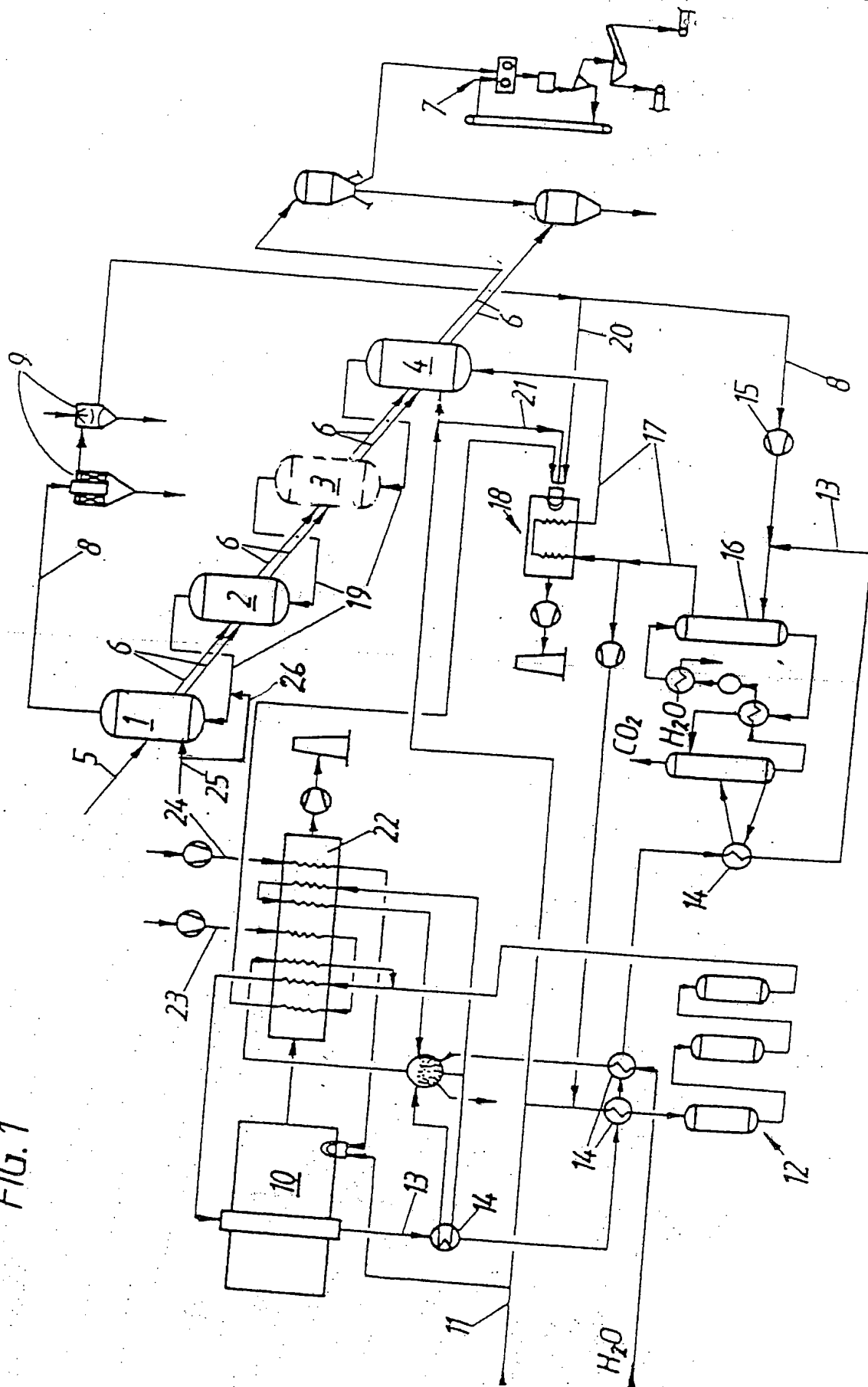
20. A process according to one or several of claims 1 to 19, characterized in that, when the supply of metal-containing particulate material is interrupted, the temperature in the reaction zones is cooled down, preferably by regulating the temperature of the reducing gas and/or by injecting H₂O or CO₂, respectively.

Abstract:

In a process for reducing iron-ore-containing particulate material in at least a two-stage process, reducing gas is conducted through at least two reaction zones consecutively arranged in series and formed by a moving particulate material and the particulate material passes through the reaction zones in reverse order to the reducing gas, with the particulate material being heated in the reaction zone arranged first for the particulate material and being reduced in the further reaction zone.

In order to achieve a maximum preheating temperature without any formation of magnetite, the reducing gas added to the first reaction zone is conditioned such that no or hardly any reduction takes place, although for the particulate material a preheating temperature within the fringe range of starting a reduction is achieved, whereby either the degree of oxidation of the reducing gas is increased or the temperature of the reducing gas is decreased or both measures are carried out jointly and whereby, in the reactor zone arranged second for the iron ore, a temperature level of at least about 600°C, preferably in the range of between 600 and 700°C, in particular of between 620 and 660°C, is adjusted and the iron-oxide-containing material is reduced to wuestite (Fig. 1).

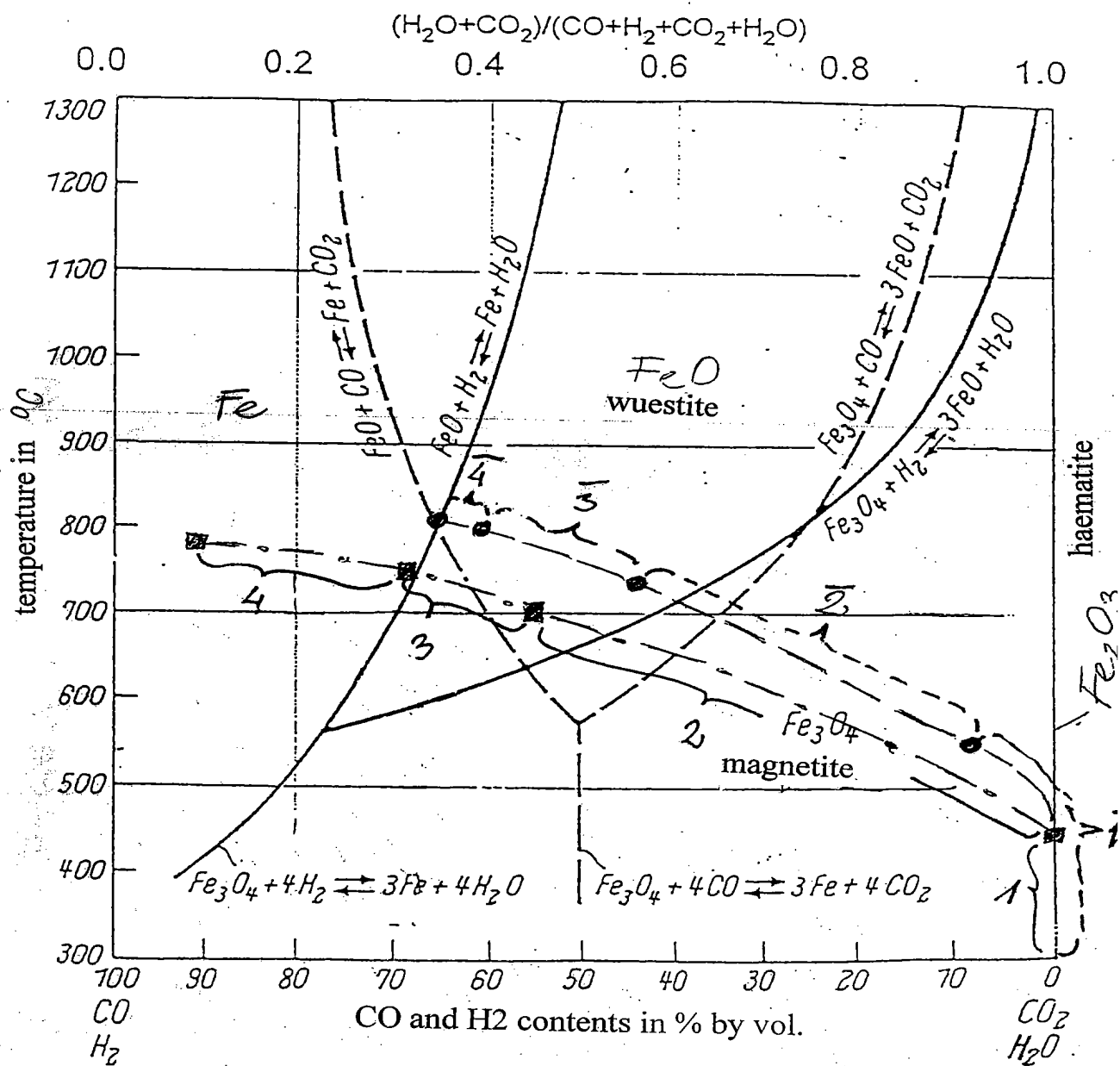
FIG. 1



1533/2001

ORIGINAL TEXT

FIG. 2



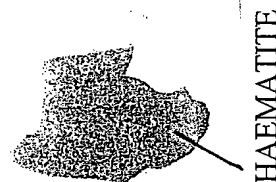
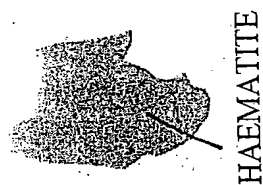
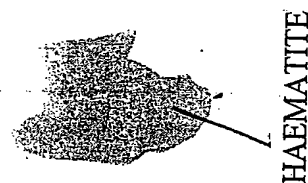
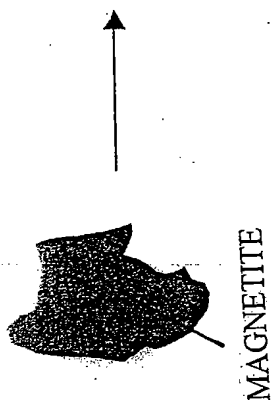
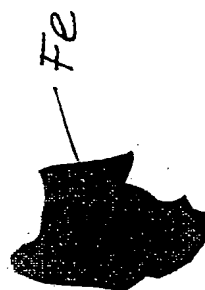
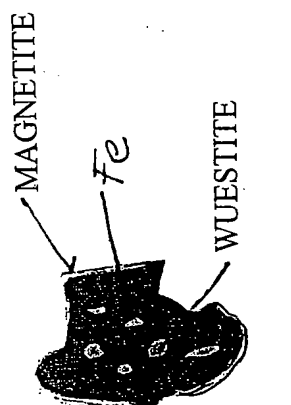


FIG. 3a

FIG. 3b



ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT

A-1200 Wien, Dresdner Straße 87

Kanzleigebühr € 25,00
Schriftengebühr € 91,00

Aktenzeichen **A 1533/2001**

Das Österreichische Patentamt bestätigt, dass

**die Firma Voest-Alpine Industrieanlagenbau Gmbh & Co
in A-4020 Linz, Turmstraße 44
(Oberösterreich),**

am **27. September 2001** eine Patentanmeldung betreffend

**"Verfahren zur Reduktion von metallhaltigem, insbesondere
eisenerzhaltigem, teilchenförmigem Material",**

überreicht hat und dass die beigeheftete Beschreibung samt Zeichnungen
mit der ursprünglichen, zugleich mit dieser Patentanmeldung überreichten
Beschreibung samt Zeichnungen übereinstimmt.

Österreichisches Patentamt

Wien, am 30. März 2004

Der Präsident:

i. A.



HRNCIR
Fachoberinspektor



A1533/2001

VA 4931

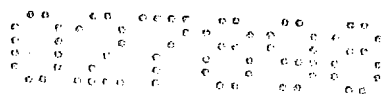


51 Int. Cl. :

AT PATENTSCHRIFT

11 Nr.

-
- (73) Patentinhaber: Voest-Alpine Industrieanlagenbau GmbH & Co
A-4020 Linz (AT)
- (54) Gegenstand: Verfahren zur Reduktion von metallhaltigem,
insbesondere eisenerzhaltigem, teilchen-
förmigem Material
- (61) Zusatz zu Patent Nr.
- (66) Umwandlung aus GM
- (62) Ausscheidung aus :
- (22) (21) Angemeldet am: 27. Sep. 2001
- (30) Priorität :
- (42) Beginn der Patentdauer :
- Längste mögliche Dauer :
- (45) Ausgegeben am :
- (72) Erfinder :
- (60) Abhängigkeit :
-
- (56) Entgegenhaltungen, die für die Beurteilung der Patentierbarkeit in Betracht
gezogen wurden:



Verfahren zur Reduktion von metallhaltigem, insbesondere eisenerzhaltigem, teilchenförmigem Material

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduktion von eisenerzhaltigem teilchenförmigem, insbesondere feinteilchenförmigem Material in einem mindestens zweistufigen Verfahren, wobei Reduktionsgas durch mindestens zwei in Serie hintereinandergeschaltete, von bewegtem teilchenförmigem Material gebildete Reaktionszonen geleitet wird und das teilchenförmige Material die Reaktionszonen in umgekehrter Reihenfolge zum Reduktionsgas durchsetzt, wobei das teilchenförmige Material in der für das teilchenförmige Material ersten Reaktionszone erhitzt und in der weiteren Reaktionszone bzw. den weiteren Reduktionszonen reduziert wird.

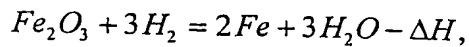
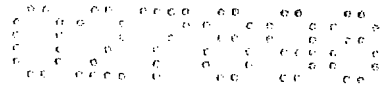
Ein Verfahren dieser Art ist aus der US-A - 5,082,251, der WO-A - 92/02458 und der EP-A - 0 571 358 bekannt. Gemäß der US-A - 5,082,251 wird eisenreiches Feinerz in einem System von in Serie angeordneten Wirbelschichtreaktoren mit Hilfe von Reduktionsgas unter erhöhtem Druck reduziert. Das so erzeugte Eisenpulver wird anschließend einer Heiß- oder Kaltbrikettierung unterworfen.

Das Reduktionsgas wird durch katalytische Reformierung von entschwefeltem und vorgewärmtem Erdgas mit überhitztem Wasserdampf in einem konventionellen Reformierofen erzeugt. Das reformierte Gas wird sodann in einem Wärmetauscher gekühlt und nachfolgend wird durch CO-Konvertierung mit Hilfe eines Eisenoxid-Katalysators der H_2 -Anteil im Reduktionsgas erhöht. Anschließend wird das dabei entstehende sowie das vom Reformier stammende CO_2 in einem CO_2 -Wäscher entfernt.

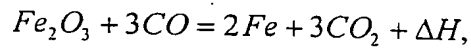
Dieses Gas wird mit dem nur teilweise verbrauchten Reduktionsgas (Topgas) vermischt, erhitzt und in drei Stufen (drei Wirbelschichtreaktoren) im Gegenstrom das Feinerz reduziert.

Der Fluß des Erzes beginnt mit einer Trocknung und einer anschließenden Siebung. Sodann gelangt das Erz in einen Vorwärmreaktor, in dem Erdgas verbrannt wird. In drei folgenden Reaktoren wird das Feinerz unter erhöhtem Druck reduziert.

Aus der EP-A - 0 571 358 ist es bekannt, die Reduktion von Feinerz nicht ausschließlich über die stark endotherme Reaktion mit H_2 gemäß



sondern zusätzlich über die Reaktion mit CO, gemäß

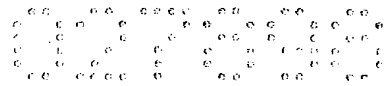


die exotherm ist, durchzuführen. Hierdurch gelingt es, die Betriebskosten, insbesondere die Energiekosten, beträchtlich zu senken.

Gemäß dem Stand der Technik kommt es bei der Direktreduktion aufgrund der Kinetik der bekannten Verfahren zur Magnetitbildung, u.zw. in einer stetig von außen nach innen wachsenden Schicht, die sich auf jedem Partikel bzw. Korn des eisenoxidhaltigen Materials bildet. Es hat sich in der Praxis gezeigt, daß die Magnetitbildung für die Direktreduktion mit Reduktionsgas hemmend ist. So gelingt es nur mehr mit erhöhtem Aufwand, eine mehr oder weniger vollständige Reduktion des eingesetzten eisenoxidhaltigen Materials zu erzielen.

Die Reaktionskinetik der Magnetitbildung wird durch die Zusammensetzung des Gases und des Feststoffes beeinflusst. Die Moleküle des Reduktionsgases müssen aus dem äußeren Gasstrom durch die adhätierende Gasgrenzschicht und durch die Makro- und Mikroporen zum Reaktionsort gelangen. Dort läuft der Sauerstoffausbau ab. Das oxidierte Gas gelangt auf dem gleichen Weg zurück. Das Erzkorn wird somit von außen nach innen reduziert. Dabei nimmt die Porosität zu, da der ausgebaute Sauerstoff Hohlräume hinterläßt und das ursprüngliche Volumen des Erzkornes kaum schrumpft. Die Reaktionsfront wandert von außen nach innen in das Erzkorn hinein. Die Konzentration des Reduktionsgases nimmt bei dichten Schichten von außen nach innen ab. Das Gas diffundiert zuerst von außen durch die bereits reduzierte Schale bis zur Reaktionsfront, wo es sich umsetzt und dann als Reaktionsprodukt zurückdiffundiert. Bei porösen Oberflächen läuft innerhalb der Reaktionsfront die Phasengrenzreaktion an den Wänden der Poren ab, während das Gas zugleich auch innerhalb diffundieren kann. Bei dichten Magnetitschichten an der Oberfläche des Erzkornes wird die Reaktionskinetik dadurch gehemmt, weil das Reduktionsgas an der Diffusion durch eben diese Schicht behindert wird und somit der Stoffaustausch des Reduktionsgases nicht wie bei porösen Erzkörnern erfolgen kann.

Die Ausbildung einer Magnetitschicht erfolgt sehr rasch, u.zw. umso schneller, je näher die Temperatur des eisenoxidhaltigen Materials bei der Grenztemperatur von etwa 580°C liegt. Laut Baur-Glaessner-Diagramm geschieht diese Ausbildung einer dichten Magnetitschicht



auf der Oberfläche eines Eisenerzkornes bei Kontakt mit dem Reduktionsgas vorwiegend bis zu einer Temperatur des Eisenerzes von 580°C . Bei einer Temperatur des Eisenerzes unter 400°C ist trotz Kontakt mit dem Reduktionsgas die Magnetitusbildung verlangsamt, und daher werden weniger rasch dichte Magnetitschichten ausgebildet.

Um die vorhin erwähnte Magnetitbildung bzw. Mischungen aus Magnetit und metallischem Eisen in weiteren Reduktionsschritten in einen weitgehend metallischen Zustand zu überführen, sind längere Verweilzeiten in den oder der nachfolgenden Behandlungsstufe(n) oder höhere Feststoff- und/oder Gastemperaturen notwendig.

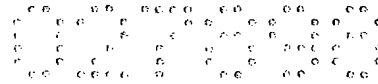
Durch diese Phänomene ergibt sich eine Reihe von Nachteilen:

- Bildung eines verstärkten Abriebes des Feststoffes durch längere Verweilzeiten in den nachfolgenden Reduktionsstufen,
- erhöhte Metallisierung dieses Abriebes und damit verstärkte Zusammenbackneigung dieses Materials,
- wesentliche Verschlechterung der Fluidisierungseigenschaften der aus diesem Material gebildeten Wirbelschichten,
- Bildung von Anbackungen in Zyklonen, Fallrohren (Diplegs) und Transportleitungen (Standpipes),
- dadurch Produkttransferprobleme,
- niedrige Metallisierung des Endproduktes.

Weiters sind mit diesem Erscheinen ein erhöhter Reduktionsbedarf, ein höherer Staubaustrag (und damit ein erhöhter Oxidverbrauch) und eine größere Menge von Abfall gegeben.

Insbesondere ist es notwendig, auch in den erstangeordneten Wirbelschichtzonen Reduktionsgas mit hohem Reduktionspotential zur Verfügung zu stellen.

Aus der WO-A-99/09220 ist es bekannt, zur Ausnutzung des Reduktionsgases sowohl hinsichtlich seines Reduktionspotentials als auch hinsichtlich seiner fühlbaren Wärme in der ersten Wirbelschichtzone eine Temperatur des eisenoxidhaltigen Materials entweder unter 400°C oder über 580°C oder eine Temperatur im Bereich von 400 bis 580°C einzustellen, wobei bei einer Temperatureinstellung auf unter 400°C der Temperaturbereich zwischen 400°C und 580°C in der in Fließrichtung des eisenoxidhaltigen Materials der ersten Wirbelschichtzone nachgeordneten Wirbelschichtzone innerhalb einer Zeitspanne von 10 Minuten, vorzugsweise innerhalb von 5 Minuten, durchschritten wird, und wobei bei einer



Temperatureinstellung auf über 580°C der Temperaturbereich zwischen 400°C und 580°C innerhalb einer Zeitspanne von maximal 10 Minuten, vorzugsweise 5 Minuten durchschritten wird, und wobei weiters bei einer Temperatureinstellung im Bereich von 400°C bis 580°C das eisenoxidhaltige Material in diesem Temperaturbereich maximal 10 Minuten, vorzugsweise 5 Minuten verweilt und unmittelbar nach Erreichen der gewünschten Temperatur in die nächstfolgende Wirbelschichtzone weitergeleitet wird.

Durch diese Maßnahmen gelingt es, die Magnetitschichtenbildung auf ein erträgliches Maß zu reduzieren.

Gemäß dem in der WO-A-99/09220 beschriebenen Verfahren wird der Übergang der Temperatur des eisenoxidhaltigen Materials beim Erhitzen von 400 auf 580°C in möglichst kurzer Zeit bewerkstelligt sowie ein Halten in diesem kritischen Temperaturbereich vermieden. Bei raschem Durchschreiten dieses Temperaturbereiches ist trotz eines Reduktionsgases mit hohem bzw. optimalen Reduktionspotential die Magnetitschichtbildung äußerst gering.

Die Erfindung bezweckt eine verfahrensmäßige Weiterentwicklung der aus der WO-A-99/09220 bekannten Erfindung dahingehend, daß das zur Reduktion bestimmte teilchenförmige Material schon in der ersten Reaktionszone auf eine möglichst hohe Vorwärmtemperatur erhitzt werden kann, wobei jedoch die Bildung von schwerreduzierbaren Phasen, wie Magnetit bei Eisenerz, weitestgehend, wenn nicht überhaupt zur Gänze, vermieden werden kann und die oben beschriebenen Nachteile solcher Phasen nicht auftreten können. Insbesondere soll eine Zeitlimitierung für die Vorwärmung vermieden werden, so daß der Materialumsatz je Zeiteinheit alleine durch das Reduzieren und nicht durch das Vorwärmen bestimmt wird.

Diese Aufgabe wird für Eisenerz erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß zur Erzielung einer maximalen Vorwärmtemperatur das der ersten Reaktionszone zugefügte Reduktionsgas konditioniert wird, sodaß keine oder nahezu keine Reduktion stattfindet, jedoch eine Vorwärmtemperatur für das teilchenförmige Material im Grenzbereich des Beginnens einer Reduktion erzielt wird, wobei entweder der Oxidationsgrad des Reduktionsgases erhöht oder die Temperatur des Reduktionsgases erniedrigt oder beide Maßnahmen gemeinsam durchgeführt werden und wobei in der für das Eisenerz zweiten Reaktorzone ein

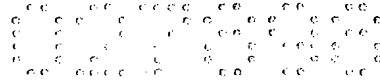
Temperaturniveau von mindestens etwa 600°C, vorzugsweise im Bereich zwischen 600 und 700°C, insbesondere zwischen 620 und 660°C, eingestellt wird und das eisenoxidhaltige Material zu Wüstit reduziert wird.

Gemäß einer bevorzugten Variante der Erfindung wird zur Erzielung einer maximalen Vorwärmtemperatur für zu reduzierendes teilchenförmiges Material das der ersten Reaktionszone zugefügte Reduktionsgas konditioniert, sodaß keine oder nahezu keine Reduktion stattfindet, jedoch eine Vorwärmtemperatur für das teilchenförmige Material im Grenzbereich des Beginnens einer Reduktion erzielt wird, wobei entweder der Oxidationsgrad des Reduktionsgases erhöht oder die Temperatur des Reduktionsgases erniedrigt oder beide Maßnahmen gemeinsam durchgeführt werden und wobei in der für das teilchenförmige Material ersten Reaktionszone eine maximale Reduktionsgeschwindigkeit von 0,2 % Sauerstoffabbau pro Minute, vorzugsweise von 0,05 % Sauerstoffabbau pro Minute, eingehalten wird. Dieses Verfahren ist insbesondere für den Einsatz von Eisenerz geeignet.

Aus „Steel Times International“, März 2001, Seiten 20 und 22, ist es bekannt, die Bildung von Magnetit zu unterdrücken, indem die Reaktortemperatur des Vorwärmreaktors auf etwa 400°C gesenkt wird, u.zw. zwar durch Eindüsen von Wasser. Hierdurch wird zwar eine effiziente Verhinderung einer Magnetitbildung erzielt, jedoch auf Kosten der Vorwärmtemperatur, wodurch eine erhöhte Energiezufuhr zum Aufheizen des zu reduzierenden Materials in den für das teilchenförmige Material ersten Reduktionszone nachfolgenden Reaktionszonen erforderlich ist.

Erfindungsgemäß kann eine höhere Vorwärmtemperatur als gemäß dem Stand der Technik erzielt werden, die sogar so hoch sein kann, daß mittels des die Vorwärmung durchführenden Reduktionsgases – sofern unbehandelt – eine Reduktion stattfinden würde, die jedoch verhindert wird, indem der Oxidationsgrad des Reduktionsgases erhöht wird. Wesentlich ist erfindungsgemäß, daß das teilchenförmige Material auf eine Vorwärmtemperatur erwärmt wird, die im Grenzbereich des Beginnens einer durch das Vorwärmgas verursachten Reduktion liegt.

Hierdurch wird eine längere Verweilzeit im für das teilchenförmige Material ersten Reaktor ermöglicht, wodurch der Materialfluß, d.h. die Durchsatzzeit durch diesen Reaktor, an das



anschließende Reduktionsverfahren anpaßbar ist. Es muß für das Reduktionsverfahren keine Rücksicht auf das Vorwärmen genommen werden.

Vorzugsweise erfolgt die Einstellung des Temperaturniveaus und des Oxidationsgrades unabhängig von frischem, für die Reduktion des teilchenförmigen Materials eingesetztem Reduktionsgas, d. h. unter Vermeidung einer Einflußnahme auf die chemische Zusammensetzung und die Temperatur des dem teilchenförmigen Material zur Endreduktion frisch zugefügten Reduktionsgases.

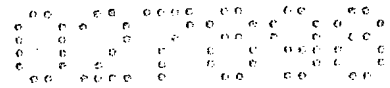
Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere für feinteilchenförmiges Material geeignet, u.zw. für Material mit einer Teilchengröße bis zu 12 mm, vorzugsweise bis 10 mm, entweder in Form von Monokorn oder in Form von Kornband.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt, daß in der ersten Reaktionszone ein Temperaturniveau zwischen 350° und 550° C, vorzugsweise zwischen 400 und 470° C, eingestellt wird.

Durch die erfindungsgemäß erzielte hohe Vorwärmtemperatur ist es möglich, daß in der für das teilchenförmige Material zweiten Reaktionszone bzw. in gegebenenfalls vorhandenen weiteren Reaktionszonen ein gegenüber dem unbeeinflusstem Wärmetausch abgesenktes Temperaturniveau eingestellt wird.

Vorteilhaft erfolgt das Einstellen des Temperaturniveaus in der für das teilchenförmige Material ersten Reaktionszone durch das Eindüsen von H₂O in flüssiger und/oder dampfförmiger Form in diese Reaktionszone und/oder in das dieser Reaktionszone zugeführte Reduktionsgas.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Einstellung des Temperaturniveaus in der für das teilchenförmige Material ersten Reaktionszone durch Zumischen von Kaltgas in diese Reaktionszone und/oder in das dieser Reaktionszone zugeführte Reduktionsgas, wie durch Zumischen von kaltem CO₂ und/oder kaltem Reduktionsgas.



Eine weitere zweckmäßige Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, daß das Einstellen des Oxidationsgrades des Reduktionsgases in der für das teilchenförmige Material ersten Reaktionszone durch Zuführen von dampfförmigem und/oder flüssigem H_2O in diese Reaktionszone und/oder in das dieser Reaktionszone zugeführte Reduktionsgas erfolgt.

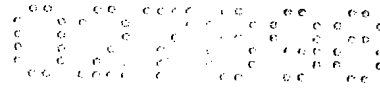
Das Einstellen des Oxidationsgrades des Reduktionsgases in der für das teilchenförmige Material ersten Reaktionszone kann jedoch auch durch Eindüsen von CO_2 und/oder von CO_2/H_2O Gemischen in diese Reaktionszone und/oder in das dieser Reaktionszone zugeführte Reduktionsgas erfolgen.

Durch die Erfindung kann in der für das teilchenförmige Material ersten Reaktionszone eine durchschnittliche Verweilzeit für das teilchenförmige Material bis zu 40 Minuten, vorzugsweise bis zu 30 Minuten, eingehalten werden und in der für das Eisenerz letzten Reaktionszone ein Temperaturniveau zwischen 760 und $850^\circ C$, vorzugsweise im Bereich von 770 und $800^\circ C$, eingestellt werden. Durch letztere Maßnahmen ist „sticking“ – ein Zusammenbacken der in der Wirbelschicht verweilenden Teilchen bei einer Eisenerzreduktion von Eisenschwamm – vermeidbar.

Die Erfindung wird zweckmäßig durch eine oder mehrere der folgenden Maßnahmen verwirklicht:

- durch Variation des Oxidationsgrades des frischen Reduktionsgases,
- durch Einstellung der Temperatur des Reduktionsgases,
- durch Einstellung der Verweilzeit in den für das Eisenerz der zweiten Reaktionszone folgenden Reaktionszonen,
- durch Einstellung der spezifischen Reduktionsgasmenge,
- durch Einstellung der Zusammensetzung des Reduktionsgases, insbesondere durch Variation des Methananteiles und/oder Inertgasanteiles im Reduktionsgas.

Vorzugsweise wird das aus der für das teilchenförmige Material ersten Reaktionszone in Fließrichtung des Materials nachgeordneten Reaktionszone austretende Reduktionsgas nach Kühlung und Wäsche nur zum Teil in die erste Reaktionszone eingeleitet sowie zweckmäßig das aus der für das teilchenförmige Material ersten Reaktionszone austretende Reduktionsgas zumindest teilweise in die erste Reaktionszone rezirkuliert.



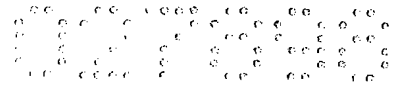
Erfindungsgemäß wird angestrebt, daß der CO-Gehalt des Reduktionsgases weniger als 20 % beträgt, vorzugsweise in einem Bereich zwischen 4 und 10 % liegt sowie daß in der für das teilchenförmige Eisenerz ersten Reaktionszone für das Reduktionsgas ein Dampf-Kohlenstoff-Verhältnis im Bereich von 2,5 bis 5, vorzugsweise im Bereich 2,5 bis 4, eingestellt wird.

Um bei einer Unterbrechung der Zufuhr von metallhaltigem teilchenförmigem Material eine Unterbrechung des Reduktionsverfahrens zu vermeiden, wird vorteilhaft die Temperatur in den Reaktionszonen abgekühlt, vorzugsweise durch Regelung der Temperatur des Reduktionsgases und/oder durch H_2O – bzw. CO_2 -Eindüsung.

Die Erfindung ist nachstehend anhand der Zeichnung näher erläutert, wobei Fig. 1 ein Verfahrensschema nach einer bevorzugten Ausführungsform veranschaulicht. Fig. 2 zeigt das Baur-Glaessner-Diagramm, in dem der Reduktionsverlauf ohne erfindungsgemäße Maßnahmen und mit erfindungsgemäßen Maßnahmen eingezeichnet ist. Die Fig. 3a und 3b veranschaulichen Reduktionsprozesse anhand eines Hämatitkornes.

Die Anlage gemäß Fig. 1 weist vier in Serie hintereinander geschaltete Wirbelschichtreaktoren 1 bis 4 auf, wobei eisenoxidhaltiges Material, wie Feinerz, über eine Erzzuleitung 5 dem ersten Wirbelschichtreaktor 1 zugeleitet wird, in dem eine Aufheizung auf eine vorbestimmte Temperatur stattfindet, wie später noch genauer ausgeführt wird. Anschließend wird das Feinerz, z.B. mit einer chemischen Zusammensetzung gemäß nachstehender Tabelle, von Wirbelschichtreaktor zu Wirbelschichtreaktor über Förderleitungen 6 geleitet, wobei sich innerhalb der Wirbelschichtreaktoren 1 bis 4 jeweils Wirbelschichtzonen ausbilden. Das fertig reduzierte Material (Eisenschwamm) wird in einer Brikettieranlage 7 heißbrikettiert. Erforderlichenfalls wird das reduzierte Eisen während der Brikettierung vor einer Reoxidation durch ein nicht dargestelltes Inertgas-System geschützt.

| Chemische Analyse des Feinerzes (Gewichtsprozent) | | | | | | | | | |
|---|-----------|------|------|---------|-----------|------|---------|------|------|
| Fetot | Fe_2O_3 | FeO | CaO | SiO_2 | Al_2O_3 | MgO | TiO_2 | C | LOI |
| 67,8 | 96,9 | 0,06 | 0,06 | 1,38 | 0,6 | 0,04 | 0,04 | 0,01 | 0,95 |



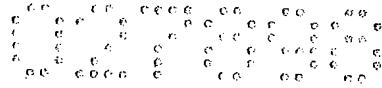
Vor Einleitung des Feinerzes in den ersten Wirbelschichtreaktor 1 wird es einer Erzvorbereitung, wie einer Trocknung und einem Sieben, unterzogen, die nicht näher dargestellt ist.

Reduktionsgas wird im Gegenstrom zum Erzdurchfluß von Wirbelschichtreaktor 4 zu Wirbelschichtreaktor 3 bis 1 geführt und als Topgas über eine Topgas-Ableitung 8 aus dem i Gasströmungsrichtung letzten Wirbelschichtreaktor 1 abgeleitet und in einem Naßwäscher 9 gekühlt und gewaschen.

Die Herstellung des Reduktionsgases erfolgt durch Reformieren von über die Leitung 11 zugeführtem und in einer Entschwefelungsanlage 12 entschwefeltem Erdgas in einem Reformier 10. Das aus Erdgas und Dampf gebildete, den Reformier 10 verlassende Gas besteh im wesentlichen aus H_2 , CO, CH_4 , H_2O und CO_2 . Dieses reformierte Erdgas wird über die Reformgasleitung 13 einem oder mehreren Wärmetauschern 14 zugeleitet, in denen es auf 80 bis $150^\circ C$ abgekühlt wird, wodurch Wasser aus dem Gas auskondensiert wird.

Die Reformgasleitung 13 mündet in die Topgas-Ableitung 8, nachdem das Topgas mittels eines Kompressors 15 verdichtet wurde. Das sich so bildende Mischgas wird durch einen CO_2 -Wäscher 16 hindurchgeschickt und von CO_2 sowie von H_2S befreit. Es steht nunmehr als Reduktionsgas zur Verfügung. Dieses Reduktionsgas wird über eine Reduktionsgaszuleitung 17 in einem dem CO_2 -Wäscher 16 nachgeordneten Gaserhitzer 18 auf eine Reduktionsgastemperatur von etwa $840^\circ C$ erhitzt und dem in Gasdurchflußrichtung ersten Wirbelschichtreaktor 4 zugeführt, wo es mit den Feinerzen zur Erzeugung von direktreduziertem Eisen reagiert. Die Wirbelschichtreaktoren 4 bis 1 sind in Serie geschaltet; das Reduktionsgas gelangt über die Verbindungsleitungen 19 von Wirbelschichtreaktor zu Wirbelschichtreaktor. Die Anzahl der Wirbelschichtreaktoren richtet sich nach dem Gegebenheiten, wie den Eigenschaften des Reduktionsgases, dem gewünschten Reduktionsgradienten etc. So könnte z.B. der strichliert dargestellte Wirbelschichtreaktor 3 in Fortfall kommen, so daß das Verfahren dreistufig abläuft.

Ein Teil des Topgases wird aus dem Gas-Kreislauf 8, 17, 19 ausgeschleust, um eine Anreicherung von Inertgasen, wie N_2 , zu vermeiden. Das ausgeschleuste Topgas wird über eine Zweigleitung 20 dem Gaserhitzer 18 zur Erwärmung des Reduktionsgases zugeführt und



dort verbrannt. Eventuell fehlende Energie wird durch Erdgas, welches über die Zuleitung 21 zugeführt wird, ergänzt.

Die fühlbare Wärme des aus dem Reformier 10 austretenden reformierten Erdgases sowie der Reformerrrauchgase wird in einem Rekuperator 22 genutzt, um das Erdgas nach Durchlauf durch die Entschwefelungsanlage 12 vorzuwärmen, den für die Reformierung benötigten Dampf zu erzeugen sowie die dem Gaserhitzer 18 über die Leitung 23 zugeführte Verbrennungsluft sowie gegebenenfalls auch das Reduktionsgas vorzuwärmen. Die dem Reformier 10 über die Leitung 24 zugeführte Verbrennungsluft wird ebenfalls vorgewärmt.

Zur Vermeidung bzw. Minimierung einer Magnetitbildung wird gemäß einer ersten bevorzugten Variante das Reduktionsverfahren wie folgt durchgeführt:

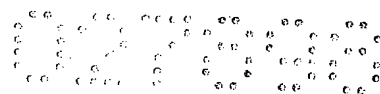
In dem Wirbelschichtreaktor 1 wird Eisenerz in der Menge von 110 t/h eingebracht. Das Eisenerz ist getrocknet und weist eine Temperatur von etwa 70°C auf.

Das über die Leitung 17 dem Wirbelschichtreaktor 4 zugeführte frische Reduktionsgas weist eine Temperatur von 840°C auf und es wird in einer Menge von 2.150 Nm³/t Erz zugeführt. Seine chemische Zusammensetzung ist in nachstehender Tabelle wiedergegeben.

| | H ₂ | CO | CH ₄ | CO ₂ | N ₂ | H ₂ O |
|------|----------------|----|-----------------|-----------------|----------------|------------------|
| Vol% | 61 | 6 | 22 | 2,5 | 7 | 1,5 |

Die Temperatur dieses Reduktionsgases beträgt beim Eintritt in den zweiten Wirbelschichtreaktor 720°C und beim Eintritt in den Wirbelschichtreaktor 1 640°C. Aus diesem tritt es mit einer Temperatur von 450°C aus.

Im Wirbelschichtreaktor 1 wird das Eisenerz auf eine Temperatur von etwa 450°C vorgewärmt, was ohne bzw. nahezu ohne Magnetitbildung durch Erniedrigung des Reduktionspotentials des dem Wirbelschichtreaktor 1 zugeführten Reduktionsgases bzw. Erhöhung seines Oxidationsgrades möglich wird. Dies geschieht gemäß der Erfindung durch Eindüsen von Wasser, das eine Temperatur von 40°C aufweist. Es wird in einer Menge von 15 Nm³/h entweder direkt in den Wirbelschichtreaktor 1 eingebracht, u.zw. über die Leitung 25, oder über die Leitung 26 in die die Wirbelschichtreaktoren 2 und 1 verbindende Leitung



19 zugeführt. Hierdurch erfolgt eine Herabsetzung der Temperatur des Reduktionsgases um etwa 100°C sowie eine Minderung des Reduktionspotentials bzw. Erhöhung des Oxidationsgrades nach der Definition:

$$\text{Oxidationsreduktion} = \frac{\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}}{\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2}$$

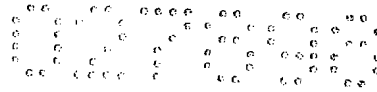
Eine Änderung der Zusammensetzung des Reduktionsgases bei Durchtritt durch den oberen Wirbelschichtreaktor 1 ergibt sich im wesentlichen nur durch die Wasserzugabe, da keine Reaktion stattfindet. Der Oxidationsgrad vor, bzw. nach der Wassereindüsung erhöht sich anteilmäßig um die eingedüste Wassermenge.

Das auf 450°C vorgewärmte Eisenerz wird im Wirbelschichtreaktor 2 teilreduziert und gelangt mit einer Temperatur von 640°C in den Wirbelschichtreaktor 3. Nach der Fertigreduktion im Wirbelschichtreaktor 4 weist es eine Metallisierung von 92,5 % auf.

Es hat sich gezeigt, daß durch die Wassereindüsung in den Wirbelschichtreaktor 1 eine Magnetitbildung wirkungsvoll verhindert werden konnte, obwohl die Vorwärmung des Eisenerzes auf eine Temperatur von 450°C erfolgte, bei welcher Temperatur das zum Erhitzen eingesetzte Reduktionsgas, das bei Einleitung in den Wirbelschichtreaktor 1, wie oben erwähnt, eine Temperatur von 640°C aufweist, eine Vorreduktion bewirken würde.

Durch die erfindungsgemäße Maßnahme gelingt es, das Reduktionspotential des teilverbrauchten Reduktionsgases, das für die Aufheizung des Eisenerzes herangezogen wird, so weit zu reduzieren, daß eine Reduktion, wenn überhaupt, nicht stattfindet, u.zw. bei nahezu beliebiger Verweilzeit des Eisenerzes im Wirbelschichtreaktor 1. Es hat sich bei Versuchen herausgestellt, daß eine gewisse sehr geringe Vorreduktion stattfinden kann, die jedoch für eine Reduktion in den nachfolgenden Wirbelschichtreaktoren 2 bis 4 unschädlich ist. Eine solche Vorreaktion kann bis maximal 0,2 % Sauerstoffabbau/Minute stattfinden. Bei den meisten Erzen ergeben sich Reduktionsgeschwindigkeiten von < 0,05 % O₂-Abbau pro Minute.

Erfindungsgemäß wird somit im Grenzbereich des Beginns einer Reduktion vorgewärmt, wobei, und das ist wesentlich, die Temperatur des für die Vorwärmung herangezogenen



Reduktionsgases möglichst hoch gehalten wird, um erstens eine hohe Vorwärmtemperatur zu erzielen und zweitens ein hohes Temperaturniveau im Wirbelschichtreaktor 2, bei dem es – ohne Hemmung durch Magnetit – unmittelbar zur Wüstitbildung kommt, einstellen zu können. Diese soll bei der Reduktion von Eisenerz mindestens etwa 600°C, vorzugsweise 620 – 660°C, betragen.

Das Einstellen einer hohen Vorwärmtemperatur kann auch gemäß einer Variante der Erfindung durch Zuleiten eines Stroms von flüssigem CO₂ durch die Leitungen 25 und 26 erzielt werden, wobei das gemäß den oben angegebenen Ausführungsbeispielen zugeführte Wasser durch einen Strom von 50 Nm³/h CO₂ bei gleicher Wirkung ersetzt werden könnte. Es ist auch möglich, Gemische aus CO₂ und H₂O zur Konditionierung des Reduktionsgases einzusetzen.

Für das erfindungsgemäße Verfahren kommt es nicht auf einen Gegenstrom zwischen dem Vorwärmgas und dem vorzuwärmenden teilchenförmigen Material an, sondern es kann ein Wärmetausch auf verschiedene Art und Weise, z.B. auch im Kreuzstrom, stattfinden.

Aus Fig. 2, dem Baur-Glaessner-Diagramm, ist zu erkennen, dass es bei einem Reduktionsprozess ohne erfindungsgemäße Maßnahmen bereits im für das zu reduzierende Material ersten Wirbelschichtreaktor zu einer Magnetitbildung kommt. Dieser Prozess ist mit runden Punkten und einer strichlierten Linie veranschaulicht. (Das Baur-Glaessner-Diagramm ist als thermodynamisches Diagramm zu verstehen und daher unabhängig von der Reaktionskinetik und somit auch von der Vorgeschichte der Reduktion.)

Die geschwungen strichlierten Klammern im Baur-Glaessner-Diagramm, die mit 1 bis 4 bezeichnet sind, kennzeichnen den reduktionsgemäßen Verfahrensablauf nach dem Stand der Technik in den gleich nummerierten Reaktoren, also ohne erfindungsgemäße Maßnahmen; die Quadrate sowie die durchgehende Linie und die durchgehenden Klammern 1 bis 4 veranschaulichen das erfindungsgemäße Reduktionsverfahren, wie es in den gleich nummerierten Reaktoren 1 bis 4 stattfindet.

Aufgrund der erfindungsgemäßen Maßnahmen, beispielsweise einer Temperaturniedrigung im Wirbelschichtreaktor 1 auf etwa 450° C, wird eine Magnetitbildung im Wirbelschichtreaktor 1 nahezu zur Gänze vermieden.

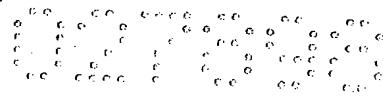
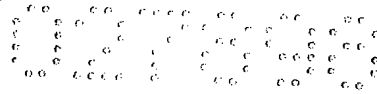


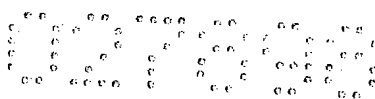
Fig. 3A zeigt in schematischer Weise die Magnetitbildung bei herkömmlicher Reduktion, wobei aus einem Hämatitkorn durch Niedrigtemperaturreduktion im Wirbelschichtreaktor 1 bei etwa 550° Celsius ein dichter Magnetit entsteht, aus dem durch die nachfolgende Reduktion bei hohen Temperaturen in den Wirbelschichtreaktoren 2,3 und 4 ein dichtes metallisches Eisen mit eingeschlossenem Wüstit und einer das Korn bedeckenden Randzone aus Magnetit gebildet wird. Demgegenüber ist in Fig. 3B die erfindungsgemäße Reduktion veranschaulicht, wobei im Wirbelschichtreaktor 1 bei einer Temperatur von etwa 450° C keine Reduktion stattfindet, sodass der im Wirbelschichtreaktor 1 eingesetzte Hämatit als solcher in den Wirbelschichtreaktor 2 gelangt. Hier erfolgt eine Hochtemperaturreduktion, ebenso wie in den anschließenden Wirbelschichtreaktoren 3 und 4, woraus ein hochporöser und nicht zu „sticking“ neigender Eisenschwamm resultiert.

Das erfindungsgemäße Verfahren liefert eine wesentliche Verbesserung der Energiebilanz, durch die hohe Vorwärmung im Wirbelschichtreaktor 1, die bei 50°C oder auch darüber gegenüber dem bekannten Vorwärmverfahren liegen kann, eine Absenkung der Reduktionsgastemperatur in den für das teilchenförmige Material nachfolgenden Reaktoren, also in den Wirbelschichtreaktoren 2 bis 4, möglich ist, insbesondere kann die Reduktionsgastemperatur im für das teilchenförmige Material letzten Reaktor herabgesetzt werden, wodurch die Gefahr für „sticking“ des fertig reduzierten Materials, also des Eisenschwamms, in der Wirbelschicht ganz wesentlich herabgesetzt ist. Es ergibt sich auch eine Verbesserung des Fließverhaltens der Feinteile in den Transferlinien, da auch hier die „sticking“-Gefahr minimiert ist. Ein weiterer wesentlicher Vorteil ist die Verringerung der Gefahr einer Hochtemperaturkorrosion (metal-dusting) bei der Gaserhitzung, beim Gastransport und der Gasverteilung.

Ein weiterer wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist darin zu sehen, daß es mit einfachen Mitteln gelingt, ein Temperaturprofil in der gesamten Reaktorkaskade einzustellen, da lediglich die Wassermenge bzw. gegebenenfalls die CO₂-Menge hierfür eingestellt werden muß. Im Unterschied dazu mußte bisher eine Gasmengenregelung vorgenommen werden, bei der auf die Leerrohrgeschwindigkeit durch laufende Druckänderungen der gesamte Kaskade reagiert werden mußte.



Das erfindungsgemäße Verfahren ist nicht nur für die Reduktion von Eisenerz von Vorteil, sondern auch für andere Metalloxide, wie z.B. Wolframoxid, Vanadiumoxid od. Molybdänoxid, welche Metalle z.B. als Zusätze für die Hartmetallherstellung dienen.



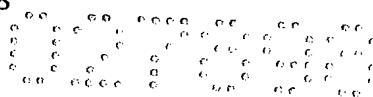
Patentansprüche:

1. Verfahren zur Reduktion von eisenerzhältigem teilchenförmigem, insbesondere feinteilchenförmigem Material in einem mindestens zweistufigen Verfahren, wobei Reduktionsgas durch mindestens zwei in Serie hintereinandergeschaltete, von bewegtem teilchenförmigem Material gebildete Reaktionszonen geleitet wird und das teilchenförmige Material die Reaktionszonen in umgekehrter Reihenfolge zum Reduktionsgas durchsetzt, wobei das teilchenförmige Material in der für das teilchenförmige Material ersten Reaktionszone erhitzt und in der weiteren Reaktionszone bzw. den weiteren Reduktionszone reduziert wird, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erzielung einer maximalen Vorwärmtemperatur das der ersten Reaktionszone zugefügte Reduktionsgas konditioniert wird, sodaß keine oder nahezu keine Reduktion stattfindet, jedoch eine Vorwärmtemperatur für das teilchenförmige Material im Grenzbereich des Beginnens einer Reduktion erzielt wird, wobei entweder der Oxidationsgrad des Reduktionsgases erhöht oder die Temperatur des Reduktionsgases erniedrigt oder beide Maßnahmen gemeinsam durchgeführt werden und wobei in der für das Eisenerz zweiten Reaktorzone ein Temperaturniveau von mindestens etwa 600°C, vorzugsweise im Bereich zwischen 600 und 700°C, insbesondere zwischen 620 und 660°C, eingestellt wird und das eisenoxidhaltige Material zu Wüstit reduziert wird.
2. Verfahren zur Reduktion von metallhaltigem teilchenförmigem, insbesondere feinteilchenförmigem Material in einem mindestens zweistufigen Verfahren, wobei Reduktionsgas durch mindestens zwei in Serie hintereinandergeschaltete, von bewegtem teilchenförmigem Material gebildete Reaktionszonen geleitet wird und das teilchenförmige Material die Reaktionszonen in umgekehrter Reihenfolge zum Reduktionsgas durchsetzt, wobei das teilchenförmige Material in der für das teilchenförmige Material ersten Reaktionszone erhitzt und in der weiteren Reaktionszone bzw. den weiteren Reduktionszone reduziert wird, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erzielung einer maximalen Vorwärmtemperatur das der ersten Reaktionszone zugefügte Reduktionsgas konditioniert wird, sodaß keine oder nahezu keine Reduktion stattfindet, jedoch eine Vorwärmtemperatur für das teilchenförmige Material im Grenzbereich des Beginnens einer Reduktion erzielt wird, wobei entweder der Oxidationsgrad des Reduktionsgases erhöht oder die Temperatur des Reduktionsgases erniedrigt oder beide Maßnahmen gemeinsam durchgeführt werden und wobei in der für das teilchenförmige Material ersten Reaktionszone eine maximale

Reduktionsgeschwindigkeit von 0,2 % Sauerstoffabbau pro Minute, vorzugsweise von 0,05 % Sauerstoffabbau pro Minute, eingehalten wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als teilchenförmiges Material Eisenerz eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß in der für das teilchenförmige Material ersten Reaktionszone mit Hilfe des Wärmeinhalts des Reduktionsgases ein Temperaturniveau für das teilchenförmige Material eingestellt wird, bei der eine Reduktion des teilchenförmigen Materials stattfinden würde, daß jedoch zur Vermeidung einer Reduktion bei diesem Temperaturniveau in dieser Reaktionszone der Oxidationsgrad des Reduktionsgases so weit erhöht wird, daß keine oder nahezu keine Reduktion stattfindet.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Einstellung des Temperaturniveaus und des Oxidationsgrades unabhängig von frischem, für die Reduktion des teilchenförmigen Materials eingesetztem Reduktionsgas, d. h. unter Vermeidung einer Einflußnahme auf die chemische Zusammensetzung und die Temperatur des dem teilchenförmigen Material zur Endreduktion frisch zugefügten Reduktionsgases erfolgt.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß feinteilchenförmiges Material, insbesondere Material mit einer Teilchengröße bis zu 12 mm, vorzugsweise bis 10 mm, entweder in Form von Monokorn oder in Form von Kornband behandelt wird.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 oder 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Reaktionszone ein Temperaturniveau zwischen 350° und 550° C, vorzugsweise zwischen 400 und 470° C, eingestellt wird.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in der für das teilchenförmige Material zweiten Reaktionszone bzw. in gegebenenfalls vorhandenen weiteren Reaktionszonen ein gegenüber dem unbeeinflussten Wärmetausch abgesenktes Temperaturniveau eingestellt wird.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Einstellen des Temperaturniveaus in der für das teilchenförmige Material ersten Reaktionszone durch das Eindüsen von H_2O in flüssiger und/oder dampfförmiger Form in diese Reaktionszone und/oder in das dieser Reaktionszone zugeführte Reduktionsgas erfolgt.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Einstellung des Temperaturniveaus in der für das teilchenförmige Material ersten Reaktionszone durch Zumischen von Kaltgas in diese Reaktionszone und/oder in das dieser Reaktionszone zugeführte Reduktionsgas, wie durch Zumischen von kaltem CO_2 und/oder kaltem Reduktionsgas, erfolgt.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 dadurch gekennzeichnet, daß das Einstellen des Oxidationsgrades des Reduktionsgases in der für das teilchenförmige Material ersten Reaktionszone durch Zuführen von dampfförmigem und/oder flüssigem H_2O in diese Reaktionszone und/oder in das dieser Reaktionszone zugeführte Reduktionsgas erfolgt.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Einstellen des Oxidationsgrades des Reduktionsgases in der für das teilchenförmige Material ersten Reaktionszone durch Eindüsen von CO_2 und/oder von $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ Gemischen in diese Reaktionszone und/oder in das dieser Reaktionszone zugeführte Reduktionsgas erfolgt.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß in der für das teilchenförmige Material ersten Reaktionszone eine durchschnittliche Verweilzeit für das teilchenförmige Material von bis zu 40 min, vorzugsweise von bis zu 30 min, eingehalten wird.
14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 oder 3 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß in der für das Eisenerz letzten Reaktionszone ein Temperaturniveau im Bereich zwischen 760 und 850°C, vorzugsweise im Bereich von 770 und 800°C, eingestellt wird.



15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 oder 3 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß in der für das teilchenförmige Eisenerz zweiten Reaktionszone ein Oxidationsgrad zur unmittelbaren Wüstitbildung eingestellt wird, u.zw. durch eine oder mehrere folgender Maßnahmen:

- durch Variation des Oxidationsgrades des frischen Reduktionsgases,
- durch Einstellung der Temperatur des Reduktionsgases,
- durch Einstellung der Verweilzeit in den für das Eisenerz der zweiten Reaktionszone folgenden Reaktionszonen,
- durch Einstellung der spezifischen Reduktionsgasmenge,
- durch Einstellung der Zusammensetzung des Reduktionsgases, insbesondere durch Variation des Methananteiles und/oder Inertgasanteiles im Reduktionsgas.

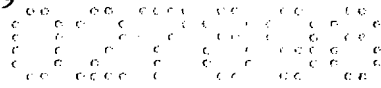
16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das aus der für das teilchenförmige Material ersten Reaktionszone in Fließrichtung des Materials nachgeordneten Reaktionszone austretende Reduktionsgas nach Kühlung und Wäsche nur zum Teil in die erste Reaktionszone eingeleitet wird.

17. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das aus der für das teilchenförmige Material ersten Reaktionszone austretende Reduktionsgas zumindest teilweise in die erste Reaktionszone rezirkuliert wird.

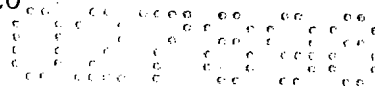
18. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 oder 3 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der CO-Gehalt des Reduktionsgases weniger als 20 % beträgt, vorzugsweise in einem Bereich zwischen 4 und 10 % liegt.

19. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 oder 3 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß in der für das teilchenförmige Eisenerz ersten Reaktionszone für das Reduktionsgas ein Dampf-Kohlenstoff-Verhältnis im Bereich von 2,5 bis 5, vorzugsweise im Bereich 2,5 bis 4, eingestellt wird.

20. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß bei einer Unterbrechung der Zufuhr von metallhaltigem teilchenförmigen



Material die Temperatur in den Reaktionszonen abgekühlt wird, vorzugsweise durch
Regelung der Temperatur des Reduktionsgases und/oder durch H₂O- bzw. CO₂-Eindüsung.



Zusammenfassung:

Bei einem Verfahren zur Reduktion von eisenerzhältigem teilchenförmigem Material in einem mindestens zweistufigen Verfahren wird Reduktionsgas durch mindestens zwei in Serie hintereinandergeschaltete, von bewegtem teilchenförmigem Material gebildete Reaktionszonen geleitet und das teilchenförmige Material durchsetzt die Reaktionszonen in umgekehrter Reihenfolge zum Reduktionsgas, wobei das teilchenförmige Material in der für das teilchenförmige Material ersten Reaktionszone erhitzt und in der weiteren Reaktionszone reduziert wird.

Um eine maximale Vorwärmtemperatur ohne Magnetitbildung zu erzielen, wird das der ersten Reaktionszone zugefügte Reduktionsgas konditioniert, sodaß keine oder nahezu keine Reduktion stattfindet, jedoch eine Vorwärmtemperatur für das teilchenförmige Material im Grenzbereich des Beginnens einer Reduktion erzielt wird, wobei entweder der Oxidationsgrad des Reduktionsgases erhöht oder die Temperatur des Reduktionsgases erniedrigt oder beide Maßnahmen gemeinsam durchgeführt werden und wobei in der für das Eisenerz zweiten Reaktorzone ein Temperaturniveau von mindestens etwa 600°C, vorzugsweise im Bereich zwischen 600 und 700°C, insbesondere zwischen 620 und 660°C, eingestellt wird und das eisenoxidhaltige Material zu Wüstite reduziert wird (Fig. 1).

A1533/2001

Unilex

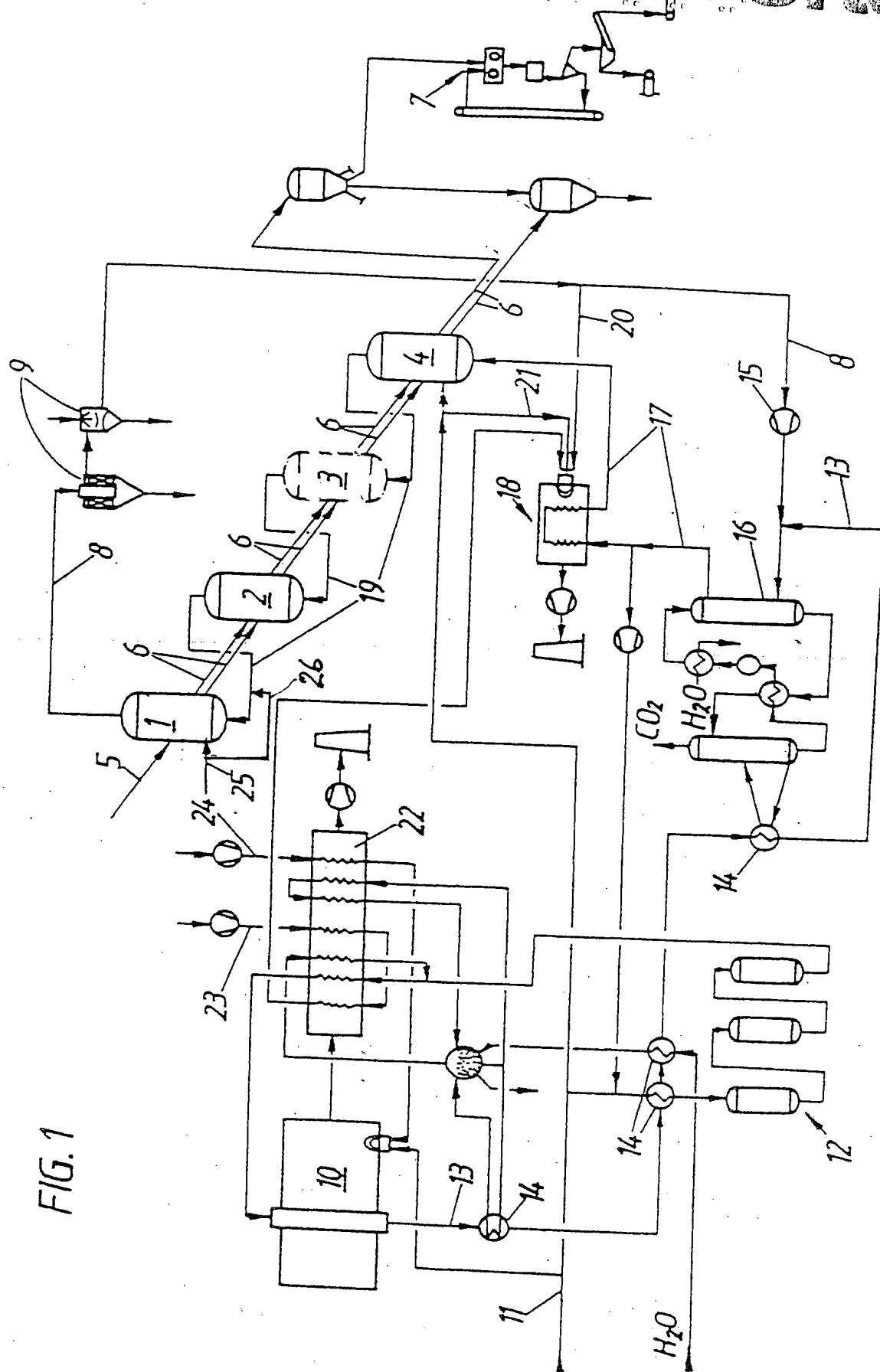


FIG. 1